# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-008811

(43) Date of publication of application: 16.01.1991

(51)Int.Cl.

D01F 9/14

D01F 9/145 D04H 1/42

(21)Application number: 02-060940

(71)Applicant: PETOKA:KK

(22)Date of filing:

14.03.1990

(72)Inventor: NAGATA YOSHIKAZU

**NISHIMURA KASUKE** 

(30)Priority

Priority number: 64 60768

Priority date: 15.03.1989

Priority country: JP

# (54) CARBON FIBER AND NONWOVEN CLOTH CONTAINING SAME CARBON FIBER AS MAIN COMPONENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain carbon fiber having excellent tensile strength and fatigue resistance by spinning mesophase pitch with melt-blowing method and making small domains having almost uniform orientation of carbon layer in transverse cross section to mosaically aggregate. CONSTITUTION: Mesophase pitch is spun with melt-blowing method to afford the aimed carbon fiber having 0.03-1ì averaged breadth corresponding to diameter in which small domains having roughly uniform orientation of carbon layer in transverse cross section mosaically aggregated in almost whole area of transverse cross section of the fiber and the carbon layers are randomly or radially distributed without generation of crack in the fiber. Besides, said carbon layers are preferably folded and further, said small domains are preferably composed of almost uniform size.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

# 19日本国特許庁(JP)

00 特許出願公開

#### ⑫公開特許公報(A) 平3-8811

®Int. Cl. 5

識別記号

**庁内整理番号** 

❸公開 平成3年(1991)1月16日

D 01 F 9/14 9/145 5 1 1

7199-4L 7199-4L 7438-4L

Ε 1/42 D 04 H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

#### 炭素繊維およびそれを主成分とする不織布 60発明の名称

頭 平2-60940 ②特

願 平2(1990)3月14日 忽出

優先権主張

②平1(1989)3月15日③日本(JP)③特額 平1−60768

@発 明· 者

和

茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会社ペトカ内

個発 明 者

村 西

介

茨城県鹿島郡神栖町東和田 4 番地 株式会社ペトカ内

株式会社ペトカ 包出 顧

東京都千代田区紀尾井町3番6号

外1名 弁理士 佐々井 弥太郎 個代 理 人

> 明 糸田

1. 発明の名称

炭素繊維およびそれを主成分とする不識布 2. 特許額求の範囲

- 平均相当直径0.03μα~1μαであり、横断 面に於ける炭素層の配向がほぼ一定である小ドメ インが機雄の横断面のほぼ全域をモザイク状に置 っており、かつ機難の機断面全体では炭素層の配 向が実質的にランダムであるか、あるいはラジア ル方向を中心に分布していることを特徴とするメ ルトアロー法により製造したメソフェースピッチ 系の不連続な炭素繊維。
- 2. 炭素層が褶曲していることを特徴とする詩 求項1記載の炭素繊維。
- 3. 小ドメインがほぼ均一な大きさを有してい ることを特徴とする請求項2記載の炭素繊維。
- 4. 経球項1ないし3のいずれかに記載の炭嚢機 雄を主成分とする不緻布。

3 . 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高強度の炭素繊維およびそれを主成分 とする不織布に関する。本発明は特にメソフェー スピッチからメルトプロー法によって紡糸された、 雄雄に魚型を生じ難い高強度高弾性率の不連続な 炭素機様およびこれを主成分とする不緻布に関す るものである.

本発明の炭素繊維は、横断面に於ける炭素層の 配向がほぼ均一な小ドメインが多数、モザイク状 に集合していることを特徴とする。本発明の炭素 機 雄 は 平 均 的 に は 炭 素 層 が ラ ン ダ ム 配 向 、 も し く はラジアル方向を中心に分布した配向を持ってい るが、小ドメインの境界では炭素層の配向方向が 食衣するため、ひび割れが発生しても増果を挟え て成長し難く、引っ張り強度および疲労強度が大 まい利占を有する。

本発明の炭嚢繊維はメルトプロー法により製造 されるものであり、その製造装置が比較的簡単で あるため製造コストが低い利点を有する。また機 雄をシート状に採取することが容易に出来る利点 を有するため、不緻布として優れている。

### 〔従来の技術〕

炭素線 雄 は 航空 機等の 材料 として 急 速 な 発展 を 続けて いる。 しか し 炭素 機 雄 は 広 範 囲 な 用 途 に 使 用 さ れ る に は 高 価 な 材料 で あ る と 言 わ れ て い る 。 こ の 間 題 を 解 決 す る た め に 、 原 料 と し て 低 コ ス ト 。 の ビッチ を 涂用 す る 研 究 が 進 め ら れ て 来 た 。

ピッチの繊維化の研究は古くから行なわれているが、近年は炭化時に配向の維持が容易なメソフェーズピッチを使用する連続機維の研究が進展している。メソフェーズピッチは特間昭49・19127号などに開示されているように、 易黒鉛化材料であり高強度高弾性率の炭素機維の原料として優れた性質を示す。

メソフェーズピッチの紡糸は、三次元的に極度の異方性を持った液晶の繊維化であるため、通常の高分子物の溶殻紡糸には認められないような配向挙動を示す。 J.8.8arrらは、Applied Polymer Symposia 29 p.161-173(1976)に、このような配

これらの事実は溶融紡糸時のピッチの温度を、高温サイドに持って行くとランダム型ないしオニオンスキン型になることを示しているが、この紡糸条件はピッチの曳糸性を低下させ、紡糸の安定性を阻害する方向に向かっていることがわかる。

ラジアル型の表面に間裂きずを生じ易い問題を解決するために、特闘昭59・163424号は異形断面

向挙動に対応する炭素層状構造がピッチ系炭素機 雄に存在することを報告しており、配向タイプを ラジアル型、オニオンスキン型、ランダム型に分 知した。

メソフェーズピッチの訪糸の研究の進展により、配向タイプとしては疑してラジアル型をとり易いこと、ラジアル型は他の型にくらべて表面に開裂きずを生じ易く、機械的変形の繰り返しに対して弱いことが判明してきた。

このような問題を解決する方法として、特別昭57-154416号では速心妨系を行なう際に高温ではあるがピッチの妨糸温度よりは低温の気流を用いて冷却することにより、ランダム型又はオニオンスキン型の配向を持った連続機雑を製造する方法を関示している。

特間昭59-53717には、連続機能の溶融拡系に於いてビッチの粘度の対数と絶対温度の逆数の関係に現われる折れ曲り点より紡糸温度が高温側の時にランダム型とオニオンスキン型、低温側の時にラジアル型が現われると述べられている。

また別の方法として、特間昭 59-163422号は紡糸 九内部の最狭部断面積よりも出口部断面積が大きい紡糸孔からメソフェーズピッチを溶験紡糸する方法を間示している。この方法では紡糸孔中でのあ努断部で生じた液晶のラジアル配向が、ジュの拡大と紡糸孔から吐出後の伸長倍率が大きいことが原因でランダム化し、更にオニオンスキン

配向に移行しようとする傾向を利用するものと思われるが、紡糸孔の製作費が非常に高くなる問題がある。

また特間昭 59-168127号は紡糸孔を拡大した役にさらに紡小する方法を間示しているが、このような紡糸孔の製作はさらに建しく、二枚の紡糸口金を貼りつけるような加工が必要となり、非常に高価になる。

また別に特別昭62-41320号は断面に招曲株違を有し、表面から開製さずが拡大し難く、強度、弾性率とも優れているピッチ系炭素線維を関示している。この炭素線維の具体的な製造方法としては、石油系のメソフェーズピッチを断面積で表示した拡大倍率が2倍以上の紡糸孔から、紡糸温度250~350℃で溶験紡糸する方法が開示されている。この方法の問題点は紡糸孔の拡大倍率が大きいため、紡糸孔出口での液の離れる位置が不安定になり、線維の直径の変動が大きいことである。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明はメソフェーズビッチから製造される高

なる。黒鉛結晶は共有結合を持たない面を一方向に有しているが、ラジアル配向したピッチ機雑はこの面をラジアル方向に持っている。このことを微性はなられた炭素機雑がその周辺に引っ張りの応力を受けたとき、引き裂けるいことを意味する。またこの面は炭素分子が異種分子によりインターカをしてある。

メソフェーズピッチから高強度、高弾性串炭素機能を製造するには、このような炭素分子の弱点が露出しない構造の機能を、あらかじめピッチ機能の段階から製造する必要があるが、メソフェーズピッチ系の不連続炭素機能の構造を制御する技術は知られていない。

# (課題を解決する手段)

本発明の繊維は、平均相当直径 0・03 μ = ~ 1 μ = の小ドメイン内では横断面に於ける炭素層の配向がほぼ一定であり、該小ドメインが繊維の横断面のほぼ全域をモザイク状に覆っており、かつ繊維の横断面全体では炭素層の配向が実質的にランダ

強度、高弾性事族素線雄に発生し易い欠点である、 線雄が機雄値に平行に裂け易く、その結果強度等 の性質、特に耐疲労性が低くなる欠点を改良した 安価な不連続炭素線雄を得ることを目的とする。

本免明の不連続炭素殺雄とは、平均殺雄長数四~数十cmに妨糸され、低して広い殺雄長分布を有する炭素短殺雄をいう。

ピッチ 機雄を製造する際に、 紡糸孔のサでアルカ 方向 で と が 子 配 向 を 起 ご す 。 こ れ は 他 の 高 分 子 で る で な な で あ る 。 こ れ は 他 の 高 分 子 で な で あ る が 、 メ ソ フ 向 の を 起 じ る 現 象 で あ る が 、 メ ソ フ 向 の 最 ピ い で 場 は に い こ と が 原 因 で 、 こ の 配 向 が 長 い 時間 保 で れ 、 結 糸 後 の ピッチ 機 雄 の 様 遠に 影響する。

ピッチ分子のラジアル配向が、 得られる炭素 総 雄の性質に対して有利であるならば特に問題ない のであるが、ラジアル配向した炭素の分子は、 様 造上一番弱い方向をラジアル方向に並べることに

ムであるか、 あるい はラジアル方向を中心に分布 していることを特徴とするメルトプロー紡糸により製造したメソフェーズピッチ系の不連続な炭素 繊維である。

小ドメインとは、その概略を第1回に示すように、いくつかのほぼ同一配向の炭素層が集合した領域をいい、隣接する小ドメインとの間に仮に境界線を引いたとすれば、その形状は実際には円形であることは少なく、むしろ長円形や多角形のものが多い。その際のドメインの大きさの表示には、直径のかわりに相当直径(4×断面積/周辺長)を用いる。

小ドメインの相当直径は、好ましくは平均 0.07 μα~ 0.7μαである。直径が小さい場合、黒鉛結晶の発達が不良で、ドメインとしての効果が小さくなり、直径が大きい場合、表面に開製きずが付き易くなる問題がある。

機雄の検断面での炭素層の配向は、一般の機能では横方向からの偏光による精密な観測により、 求めることが出来る。また機雄を薄片状にして屈 本発明の炭素繊維は、炭素層の配向が小ドメイン内ではほぼ同一であるが繊維の機断面全体としてみた場合は平均的にランダムであるか、ラジアル配向を示すものである。また小ドメインは、ほは均一な大きさを有していることが強度上の欠中の炭素層は完全な平面状でないことが好ましい。 特に特開昭82-41320に記載されているような指曲状のものが耐衝撃性に優れており、好ましい。

裂し易くなると考えられていた。

本発明の炭素機雑は高粘度でメルトプローされたにもかかわらず間裂に対する抵抗力が強い特徴を有する。

坊糸温度が高くなると、機断面に於ける小ドメ

本発明のメソフェーズピッチとしては、炭素機 雄の弾性事等の物性を高くするためにはメソフェ ーズ含有量が多い方が好ましく、通常、メソフェ ーズ含有量は約70%~100%が好ましい。

本発明の炭素機雄の紡糸方法は、高速の気体を 吸出するスリットもしくはノズルの中に設けた紡 糸孔からメソフェーズピッチを紡糸するもので、 この紡糸法は基本的にはメルトプロー法と呼ばれ るものであるが、紡糸口金温度をピッチの飲化点 (高架式フローテスターで測定)より20℃~80℃ 高くし、さらに気体温度を紡糸口金温度より高く することが好ましい。

紡糸されるピッチの温度は紡糸口金温度より若 干低いと推定される。

ビッチの妨条粘度は約500ポイズ以上であることが好ましい。

メソフェーズビッチの溶融紡糸においては、これまで、結糸粘度を約10~300ポイズの範囲にすることが必要であり、紡糸温度が低く紡糸粘度が高くなるとラジアル配向が優勢になって機能が関

インのサイズの大きな繊維の含まれる割合が大きくなる傾向がみられる。紡糸口金温度がピッチの数化点+80℃より高い場合にも、依然としてモザイク構造を示すが、小ドメイン内の炭素層の指曲が少なくなり、炭素層の平面化が進行してドメインが大きくなり、炭素層の平面化が進行してドメインが大きくなり、境界面が弱点になり弱くなるためか、硬して炭化後の強度が低めになる傾向を示す機能の方が多くなる。

形による疲労に強い利点を有する。

(作用)

ピッチ 線維を製造する際に、 訪 糸 孔 の中で ア リフェーズ ピッチ は 液 流の 退 行 方 向 及 孔 内 ウ ジ ア ル 方 向 に 分 子 配 向 を 起 こ す 。 こ れ は 他 の 高 分 子 液 体 体 の ち を 起 こ す た め で あ る 。 こ れ は 他 の 高 分 子 液 体 体 で も 生 じ る 現 象 で あ る が 、 メ ソ フェーズ 時 間 保 を は 、 液 晶 の 特性 と し の 配 向 が 長 い 時間 保 存 さ れ 、 紡 糸 後 の ピッチ 線 雄 の 株 造 に 影 響 する。

ビッチ分子のラジアル配向が、 得られる炭素機 世の性質に対して有利であるならば特に問題ない のであるが、ラジアル配向した炭素層は、 構造上 一番弱い方向をラジアル方向に並べることになる。 黒鉛結晶は共有結合を持たない面を一方向に有し ているが、ラジアル配向した炭素機様はこの面を ラジアル方向に持っている。このことは得られた 炭素機様がその周辺に引っ張り応力を受けたとき、 引き裂け易いことを意味する。またこの面は炭素 層 が 異 種 分 子 に よ り イ ン ター カ レー ション を 生 じる 面 で あ り 、 化 学 的 に も 不 安 定 な 方 向 で あ る 。

本発明はメソフェーズピッチを、その軟化点よりもあまり高くない温度で高粘度で紡糸し、紡糸孔の出口近傍から噴出するピッチ温度と同程度ないし若干高温の気体により牽引、不連続化し、周辺から流入する低温の気体によって急冷して凝固させ、この際に発生する構造により、弱点の生成を防止するものである。

本発明の炭素機雑は、その検防面に於ける皮素を関の炭素機雑は、その検防面に終けるやザインの発展は、大力の炭素を関われているの炭素を関から、大力のの皮が、大力ののでは、大力をは、大力のでは、大力をは、大力ので

このような構造の炭素短機雑は今までに報告されたことはない。

ドメインサイズが大きすぎると、ドメイン内に 生じたひび割れに対する応力の集中が大きくなり、 強度の低下を起こす。またドメインサイズが小さくなり過ぎると、ドメインとしての効果が小さく なり、ドメインの境界がひび割れの成長を阻止する能力が低下するので、強度の低下を起こす。

本発明の炭素繊維はメルトプロー 紡糸の際、口 金を離れると急激に気流の牽引力が低下するため、 曲った状態で成形され易い傾向にあり、また、広 い繊維長分布を有するので、シート状物や不繊布 として蓄高いものが得られ易い。

## 〔実施例〕

・次に、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

# <u>実施例 1</u>

軟化点 275℃ (高架式 フローテスターで測定)、 メソフェーズ合有 準 95% の 石油 系ピッチを原料と し、紡糸孔の内径 0.06mm、外径 0.2mmの中空針状 の訪 糸孔の周囲から340℃の加熱空気を噴出する 紡糸口金を用いてメルトプロー紡糸を行なった。 紡糸口金温度320℃(紡糸粘度約1,500ポイズ)、 加熱空気の噴出速度150m/秒で繊維を製造し、ネットコンベヤー上にシート状に採取した。

得られたビッチ繊維を常法により不敢化し、さらに引き続いて最高温度 2800℃で炭化処理を行なった。

得られた炭素繊維の引張強度は320kgf/mm²、伸度は0.43%、弾性率は 75ton/mm²、平均繊維長は87mm、d oo2は3.385Å、L c (oo2)は20.5Åであった。この機雄の横断面を厚さ約0.07μmの薄片を作って、透過型電子顕微鏡により観察した。

横断面は第2図に示すように平均相当直径がほほ0.2μ mの多数の小ドメインからなるモザイク状で、全体的にはラジアル状の炭素層配向を有する 構造であった。各々の小ドメインから写真上で25 サンブルをランダムに取り、ラジアル方向を基準 として炭素層の偏角を測定した。左への偏角をブラスとして平均及び振進偏差を求めた。平均値は + 9.2°、 ほ 進 區 差 は 27.1°で あ っ た 。

また、炭素層は常曲しているものが多く認められた。

### 実施例 2

実施財 1 と同じピッチ及び紡 A 口金を用いて、 紡 A 温度を 変えて 装 雄 を 作り、 同様にして 不 融 化 及び 炭化を 行なって 検断面の 構造を 調べた。

\* 坊糸口金温度を350℃(紡糸粘度約500ポイズ)とした場合、検断面の配向構造は租大化し、ドメインの平均相当直径は0.9μα、平均設雄長は3maとなった。この機雄は実施例1より若干低い強度を有していた。さらに紡糸温度を上昇した場合、370℃でドメインの平均相当直径は1.1μαとなった。これは構造が租大なためか、機雄の強度としては実施例1にかなり劣る値を示した。

訪糸口金温度を300℃とした場合、機断面の構造はランダム状となり、小ドメインの相当直径は平均0.05μα、機難長は平均35caであり、機能強度としては、実施例1にほぼ近似の値が得られた。

紡糸口金温度を290℃とした場合、横断面の配

らに引き続いて最高温度2800℃で炭化処理を行なった。

得られた平均機維長18cmの炭素機雄の横断面を、 厚さ約0.07μmの薄片を作って、透過型電子顕微 彼により観察した。

機断面は第3図に示すように平均相当直径がほぼ0.3μmの、さまざまな配向方向を持った小ドメインからなるランダム状の構造を有していた。炭素層は褶曲しているものが多く認められた。

# 実施例 5

実施例4と同じビッチ及び紡糸口金を用い、紡糸口金温度を変更して繊維を採取した。

得られたビッチ機雄を常法により不融化し、さらに引き続いて最高温度2800℃で炭化処理を行なった。

得られた炭素繊維の機断面を、厚さ約 0.07 μ α の薄片を作って、透過型電子顕微鏡により観察した。

訪糸口金温度を370℃とした場合、平均相当直 径は1.1μmとなり繊維強度としては実施例4にか 向構造はさらに 改 知化し、 小ドメインの 境界が不明瞭になった。 このため 繊 雄 強度として は実施例1 にやや 劣 るものとなった。

### 実施例 3

実施例 1 の訪糸後のビッチ機雄のシート状物を、常法により不融化し、 650℃で軽度の炭化を行なった後、120回/cs²のニードルパンチを行ない、更に 1400℃で炭化処理を行ない炭素繊維不緩布を得た。 得られた不緻布は従来の炭素繊維フィラメントから製造したものと比べて、嵩高く、保温材やクッション材として優れていた。

### 実施例 4

飲化点 282で、メソフェーズ含有率100%の石油系ピッチを原料とし、高速気流(温度 350℃)を噴出する幅1・2 mmのスリットの中に、直径 0・25 mmの訪 糸孔を設けた 紡糸口金を用い、 紡糸口金温度320℃(紡糸粘度 約 2,000ポイズ)、 スリットでの気流速度 200 m/sec、ピッチの吐出量 0・2g/minで機能をネットコンベヤー上に採取した。

得られたピッチ機難を常法により不融化し、さ

なり劣る钴果となった。

坊糸口金温度を355℃とした場合、鉄断面の様 遠はモザイク状となり、小ドメインの相当直径は 平均0.8μmであった。

紡糸口金温度が305℃の場合、平均繊維長は38 cmと長くなったが横断面の配向構造は炭細化し、小ドメインの相当直径は平均0.07μmで境界が明瞭でなくなる傾向を示した。

紡糸口金温度が295℃の場合には、ビッチの钻性が大きくなるため、紡糸が極めて不安定になった。

## 実施例 6

数化点 272で、メソフェーズ合有 第 78% の 石炭 系ピッチ を原料とし、 紡糸孔の内径 0・1 mm、 外径 0・25mmの 中空針状の紡糸孔の周囲から 340での 加熱空気を噴出する 紡糸口金を用いてメルトプロー紡糸を行なった。 紡糸口金温度 325で、 加熱空気の噴出速度 120m/秒で 機 椎を製造し、ネットコンベヤー上にシート状に採取した。

得られたビッチ 機雄を実施例 1 と同様の条件で

不融化、炭化を行なったところ、実施例1と類似 のモザイク状構造を有する炭素繊維が得られた。 (発明の効果)

本発明はメソフェーズピッチからメルトアロー 法により訪糸された、 袋鞋に 鱼裂を生じ 違い 高強・

" 配向がほぼ均一な小ドメインが多数、モザイク状 に集合していることを特徴とする。本発明の炭素 ... 鍵 雄 は 平 均 的 に は 炭 素 層 が ラ ン ダ ム 配 向 、 も し く はラジアル方向を中心に分布した配向を持ってい るが、小ドメインの境界では炭素層の配向が急変 するため、ひび割れが発生しても境界線を終えて 成長し難く、引張強度及び疲労強度が大きい利点 を有する。

本発明の炭素繊維はメルトプロー法により製造。 されるものであり、その製造装置が比較的簡単で あるため製造コストが低い利点を有する。また皺 雄をシート状に採取することが容易にできる利点 を有するため、不識布の製法として優れている。

4. 肉面の簡単な説明

第1回は本発明の炭素繊維の横断面に於ける記 向構造の特徴であるモザイク構造を説明する珞図

第2回はラジア状断面構造の、そして第3回は 度高弾性率の不速統な炭素線難に関する。 ランダム状断面構造の本発明の炭素線難の機断面 本発明の炭素繊維は、横断面に於ける炭素層の により繊維の形状を表わす、透過型電子顕微鏡写

(外1名)





